

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE DER CYCLOADDUKTE VON

HALOGENSULFONYLISOCYANATEN AN ACETYLENE

D.Kobelt, E.F.Paulus und K.Claus

Farbwerke Hoechst AG, vormalig Meister Lucius & Brüning

Frankfurt/Main, Deutschland

(Received in Germany 29 July 1971; received in UK for publication 31 August 1971)

Acetylderivate liefern mit Fluorsulfonylisocyanat (FSI) und Chlorsulfonylisocyanat (CSI) unterschiedliche Reaktionsprodukte. So vereinigen sich Butin-2 und Hexin-1 mit je 2 Molekülen FSI zu den entsprechenden Uracil-1,3-disulfofluoriden <sup>1)</sup>, die sich durch eine ungewöhnliche Anfälligkeit gegen solvolytische Ringöffnung auszeichnen.

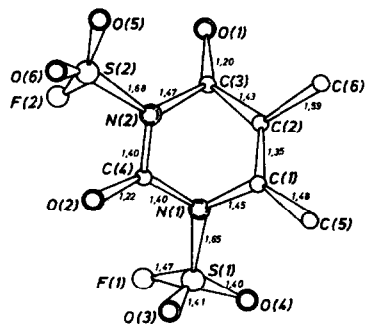
Demgegenüber reagiert Butin-2 mit nur einem Molekül CSI zu einem kristallinen Körper, dessen chemische und spektroskopische Eigenschaften mit naheliegenden Strukturvorschlägen kaum zu erklären waren <sup>1)</sup>.

Wir haben deshalb die Strukturen beider Verbindungen durch Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

$C_4H_6 \cdot 2FSO_2NCO$  (I) : Die an Luft stabilen Kristalle besitzen die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellkonstanten

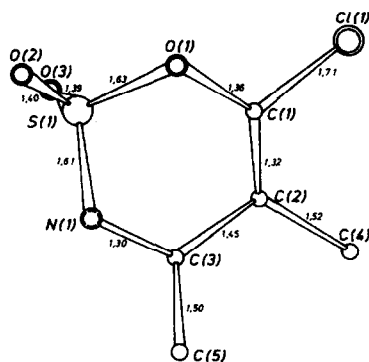
$a = 9,716 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,383 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$  und  $\beta = 94,7 \pm 0,3^\circ$ .

4 Moleküle in einem Elementarzellenvolumen von  $1107 \text{ \AA}^3$  ergeben eine röntgenographische Dichte von  $1,825 \text{ g/cm}^3$ . Auf einem automatischen Siemens-Einkristalldiffraktometer (Mo- $K\alpha$ -Strahlung; on line Betrieb) wurden 828 Reflexe ( $\theta < 3^\circ$ ) vermessen. Das Strukturproblem wurde mit den Methoden zur direkten Phasenbestimmung gelöst <sup>2)</sup>. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (Block und Vollmatrix) der Strukturparameter ergab einen R-Faktor ( $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \cdot 100\%$ ) von 12,0%. Die Molekülstruktur und die Bindungslängen sind aus Abb. 1 zu entnehmen. Die Sulfofluoridgruppe am N (2) ist um



**Abb. 1:** 5,6-Dimethyl - uracil-1,3-disulfonamid

Standardabw.  $\bar{\sigma}$ : S-F: 0,01; S-O: 0,02; S-N: 0,01;  
 C-O: 0,02; C-N: 0,02; C-C: 0,02.  
 Längenangaben in Å.



**Abb. 2:** 4,5-Dimethyl-6-chloro-1,2,3-oxathiazin-2,2-dioxid

Standardabw.  $\bar{\sigma}$ : S-O: 0,005; S-N: 0,005; C-Cl: 0,006;  
 C-O: 0,007; C-N: 0,007; C-C: 0,008.  
 Längenangaben in Å.

die Bindung S (2) - N (2) weitgehend frei drehbar, was den verhältnismäßig hohen R-Faktor erklärt. Die Sulfofluoridgruppe am N (1) hingegen ist durch die Methylgruppe am C (1) in ihrer Lage fixiert. Die größte Abweichung von der "besten Ebene" durch den Sechsering haben C (3) ( $0,15 \text{ \AA}$ ) und N (1) ( $0,11 \text{ \AA}$ ) in der einen und C (1) ( $0,13 \text{ \AA}$ ) in der anderen Richtung.

$C_4H_6 \cdot ClSO_2NCO$  (II) : Die gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindliche Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellkonstanten

$$a = 7,74_5 \pm 0,01 \text{ \AA}, b = 7,65_5 \pm 0,01 \text{ \AA}, c = 7,15_8 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 115,2 \pm 0,3^\circ, \beta = 91,7 \pm 0,3^\circ \text{ und } \gamma = 94,0 \pm 0,3^\circ$$

Mit 2 Molekülen in einem Elementarzellenvolumen von  $382 \text{ \AA}^3$  ergibt sich eine röntgenographische Dichte von  $1,699 \text{ g/cm}^3$ . Mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung wurden 1370 Reflexe ( $\theta < 15^\circ$ ) vermessen. Das Strukturproblem wurde wie oben gelöst. Der R-Faktor liegt bei 8,0 %. Die Molekülstruktur zusammen mit den Bindungslängen zeigt Abb. 2. Legt man durch den Sechsering eine "beste Ebene", so weisen O (1) und N (1) einen Abstand von  $0,22$  bzw.  $0,16 \text{ \AA}$  davon in die eine und C (2) einen Abstand von  $0,15 \text{ \AA}$  in die entgegengesetzte Richtung auf.

E.J. Moriconi et alii haben mittlerweile die Röntgenstrukturanalyse an einer zu (II) analogen Verbindung durchgeführt<sup>3)</sup>. Sie erklären die Bildung des Reaktionsproduktes durch die Aufeinanderfolge einer Cycloaddition zum Vierring, einer elektrocyclischen Ringöffnung, einer 1,5-sigmatropen Wanderung des Chloratoms und eines elektrocyclischen Ringschlusses zum endgültigen Reaktionsprodukt. Die angegebenen Bindungslängen sind mit unseren Werten nahezu identisch. Interessant ist ein Vergleich mit 6-Phenyl-2-chlor-1,2,3-Oxathiazinon-(4)<sup>4)</sup>. Der Unterschied zwischen der Länge einer S-N-Einfachbindung und einer semipolaren S-N-Doppelbindung beträgt  $0,12 \text{ \AA}$ .

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1) K. Claus und H. Jensen, Tetrahedron Letters 1970, 119.
- 2) G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, LSAM-A System of Computer Programmes for the Automatic Solution of Centrosymmetric Crystal Structures (1970).  
Dieses Programm wurde mit einigen Änderungen in unser Programmsystem SER eingebaut.
- 3) E.J. Moriconi, J.G. White, R.W. Franck, Jo Ann Jansing, J.F. Kelly, R.A. Salomone und Y Shimakawa, Tetrahedron Letters 1970, 27.
- 4) D. Kobelt, E.F. Paulus und K.-D. Kampe, Tetrahedron Letters 1971, 1211.